加工条件对多相 V-Ti-Ni 合金的显微组织和氢渗透性能的影响

江 鹏[1] 袁同心[1] 于彦东[2]

1 常州大学机械工程学院 常州 213164

2 哈尔滨理工大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150040

摘 要 将 800 ℃热处理 18 h 后的电弧熔炼 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金，在 700 ℃进行 70%压下量的轧制，随后在 950 ℃退火 3 h，研究不同加工条件对合金显微组织的影响以及显微组织变化对合金 H 渗透率的影响。结果表明，不同加工条件导致的合金显微组织对 H 渗透率影响很大。热处理后，V 基体析出了 H 渗透率低的 NiTi 粒子，减少了作为 H 渗透主体的 V 基体体积分数，导致合金 H 渗透率降低。位错对合金 H 渗透率有很大影响，轧制后合金含有高密度的位错，极大降低了 H 渗透率；随后的高温退火工艺则使合金位错密度降低，提高了 H 渗透率。

关键词 V-Ti-Ni 多相合金，显微组织，氢渗透率

中图分类号 TG146.41 文章编号 0412—1961(200×)×—××—×

Effect of Processing Conditions on Microstructure and Property of Multiphase V-Ti-Ni Alloys for Hydrogen Purifying

JIANG Peng[1], *YUAN Tongxin*[1], *YU Yandong*[2]

1 School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

2 School of Materials Science and Engineering，Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China

Correspondent: JIANG Peng, Lecturer, Tel: (0519)81169812, E-mail: peng.jiang@cczu.edu.cn

Supported by Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20150268)

Manuscript received 2016—08—16, in revised form 2016—11—20

ABSTRACT The method of separation and purification of hydrogen from a mixed gas based on the permeation of hydrogen through a dense metallic membrane appears as an attractive mean of producing high purity hydrogen at a large scale. V-based alloy membranes with the bcc structure are of great interest for hydrogen separation applications due to their low cost and high permeability. The hydrogen flux of the membrane is proportional to its hydrogen permeability and inversely proportional to its thickness. Therefore, V-based alloys should be fabricated in the form of large and thin membranes with the least possible thickness. Rolling process is presently regarded as the most promising route to a large scale fabrication of hydrogen permeable metal membranes. The refractory nature of the most prospective bcc alloys, and their potentially complex compositions, restricts the fabrication techniques which can be applied to form the alloy into a thin foil. Thin sheets of $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloy were produced by a thermo-mechanical treatment consisting in successive heat treatment, rolling and annealing treatment. As microstructure can greatly influence membrane performance, internal microstructures resulting from different processing conditions, and their effects on hydrogen permeability, have been investigated for the multiphase $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloy. Precipitation of NiTi particlesfrom V-matrixof$V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloy during heat treatment, reduces

江苏省自然科学基金项目 BK20150268

收稿日期 2016—08—16 定稿日期 2016—11—20

作者简介 江鹏，男，1986 年生，博士，讲师

通讯作者 江鹏，peng.jiang@cczu.edu.cn，主要从事金属材料塑性加工研究

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00370

the volume fraction of V-matrix contributing mainly to hydrogen permeation, which results decreasing in the hydrogen permeability.Heat-treated microstructure evolved into a fibrous/lamellar microstructure during hot-rolling deformation, and a significant reduction in hydrogen permeability accompanied this deformation. Subsequent annealing decreased the dislocation density and increased hydrogen permeability. Dislocations have a great impact on hydrogen permeability through their ability to trap diffusing hydrogen. These results show that, the control of microstructure is central to the development of high-permeability alloys.

KEY WORDS multiphase V-Ti-Ni alloy, microstructure, hydrogen permeability

H_2 是一种清洁能源，具有低污染、环保的优点[1]，主要用于化工、制药、半导体和燃料电池等行业。然而，目前主要利用化石能源的转换来制取 H_2，如煤的气化。由于化石原料的所含杂质较高，在生产过程中会伴随许多杂质气体(相对于 H_2 来说)，如 CO、CO_2、H_2S 等，因此从混合气体中将 H_2 分离出来是制取纯氢的一个重要环节[2]。金属膜分离法是目前提纯 H_2 比较有效的方法之一[3,4]，其具有热稳定性能优异、高的 H 选择性能等优点[5,6]。目前商业化应用最好的金属膜是 Pd-Ag 合金膜[4,6]，但是其应用成本非常高，导致无法大规模应用，急需开发廉价、高性能的金属膜来替代。

bcc 结构的金属 V、Nb 和 Ta，具有高的渗透率[7,8]，力学性能好，且价格比 Pd 金属低。但这 3 种金属与 H 易形成稳定的氢化物，从而使金属膜发生氢脆。目前提高金属膜综合性能的有效途径仍然是合金化与控制微观结构[9,10]。金属 V 比 Nb、Ta 能在更广的合金成分范围内保持 bcc 固溶体，因此受到广泛关注。目前研究最多的 bcc 合金膜是包含合金元素 Ni [11-13]，以及 Al、Ti、Pd、Fe、Co 和 Cu [14-18]的 V 基固溶体合金膜。多相的 bcc 合金，如 V-Ni-Ti 合金[19-21]、Nb-Ti-Ni 合金[22-24]、Ta-Ti-Ni 合金[20,25]、Nb-Ti-Co 合金[26,27]和 Nb-Zr-Ni 合金[28]等，作为另一类具有发展潜力的氢分离膜材料也吸引了许多研究者的关注。这些合金显微组织一般由 bcc-V/Nb/Ta 相及 Ni 基或 Ti 基化合物组成。其中 bcc-V/Nb/Ta 相是合金 H 渗透的主体，Ni 基或 Ti 基化合物则在 H 渗透过程中起到抗氢脆和稳定合金结构的作用。本工作的研究材料多相 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金也有类似的显微组织[29]，由 bcc-V 相和 Ni-Ti 化合物组成，因此多相 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金能够达到高的 H 渗透率和良好的抗氢脆性能的结合。

氢分离膜若要应用于工业，必须具有高的渗透通量以提高 H_2 提纯效率[30]。膜的 H 渗透通量与渗透率成正比，与膜厚度成反比。因此制备成形的氢分离合金膜，厚度应该尽可能的薄。然而，bcc 合金的难熔特性和复杂的组成限制了合金膜制造成形技术的应用。目前制备 bcc 合金膜的方法主要是铸锭切片法、甩带法和机械轧制法。机械轧制法广泛应用于金属箔的制造，是最适合合金属膜的大规模制造的方法[30]。由于膜制备过程中冷却速率不同和机械变形，每种制备方法都会导致不同的显微组织。轧制变形会使 bcc 合金显微组织发生变化导致 H 渗透率降低，这一点已在轧制态的 $V_{85}Ni_{15}$[11]，$V_{85}Al_{10}Co_5$[31]、$Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$[24]、$Nb_{40}Ti_{30}Co_{30}$[27]等合金中观察到。另外，变形后的退火处理将进一步改变合金的显微组织，导致合金的 H 渗透率发生变化[24,27]。为了更好地分析这些加工处理方法对合金的显微组织和 H 渗透性能的影响，本工作将多相 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金进行电弧熔炼、热处理、轧制和退火一系列加工处理，观察和测试合金不同状态下的显微组织和 H 渗透率，分析加工条件对合金组织和 H 渗透性能的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

用纯度为 99.9%的 V、Ti 和 Ni 原料配成实验所用的 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$(原子分数，%)合金，在电弧熔炼炉中的水冷铜模上进行熔炼制备，为防止氧化需要将炉中先抽真空再充入 Ar 气。为了确保合金成分均匀，铸锭需经过多次翻转重熔。

将电弧熔炼的 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金铸锭用电火花线切割工艺切割成不同厚度(2.5 mm，1.0 mm)试样，放置于管式炉中在 800 ℃下热处理 18 h。加热过程中加热管保持 Ar 气流动以保证试样不被氧化。加热完成后试样随加热管取出置于空气中，同时保持管中 Ar 气流通直至完全冷却。

将热处理后的合金试样(厚度 2.5 mm)在 700 ℃多道次热轧至 1.0 mm，每道次压下量约为 10%，每道次之间在 700 ℃加热 10 min。轧制后的合金试样在 Ar 气流通的管式炉中 950 ℃退火处理 3 h，冷却过程

与前述热处理一致。

1.2 显微组织表征

试样制成金相样品后，用腐蚀剂(5%HF+10%HNO_3+85%H_2O，体积分数)腐蚀后在 GX71-6230 光学显微镜(OM)上观察显微组织。抛光后的试样利用附带 X 射线能谱仪(EDS)的 Quanta(型号)扫描电子显微镜(SEM)观察合金中相分布并进行成分分析，无需腐蚀。采用 Gatan 691 离子减薄仪进行透射电镜(TEM)样品的制备。显微组织观察在 JEM-2100 型高分辨电镜上进行，加速电压为 200 kV。采用 D/Max-rb 型 X 线衍射仪(XRD)对合金的物相和晶粒择优取向进行分析。

合金中的位错密度利用 X 射线峰宽化法来测定估算[32]。XRD 峰宽化包括物理宽化和仪器宽化。这种宽化需要校正以获得纯的物理宽化，物理宽化一般包括合金的相区尺寸(D)和微观应变(ε)引起的衍射峰宽化。可通过式(1)计算得到 D 和 ε[32]：

$$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\frac{1}{D}+\frac{16\varepsilon^2\sin\theta}{\beta\lambda\cos\theta} \tag{1}$$

式中，θ 是布拉格衍射角，λ 是 X 射线的波长，β 是仪器校正的峰宽化(表达为积分宽度)。从 XRD 谱中选取 2 个 θ 值及对应的 β 值即可计算出 D 值。

合金的位错密度 ρ 根据式(2)计算[33]:

$$\rho=\frac{3}{D^2} \tag{2}$$

将式(1)计算得出的 D 值代入式(2)即可得到合金的位错密度 ρ。

1.3 氢渗透测试

金属膜的 H 渗透通量 J 用式(3)表达[30]：

$$J=\Phi\left(P_1^2-P_2^2\right)/L \tag{3}$$

式中，Φ 为 H 渗透率，L 表示膜的厚度，P_1、P_2 分别表示膜两侧(进气侧和出气侧)的 H 分压。

将不同状态的合金样品切割成直径为 30 mm 的圆片，双面磨平抛光，用上面所述腐蚀剂腐蚀 10s 后放入酒精中，超声波清洗 100 s，取出吹干。为防止试样表面氧化，且促进 H 渗透时在试样表面的分解与重组，用磁控溅射法在试样两面镀上约 100 nm 厚的 Pd 层。在 400 ℃运用恒压方法测试合金膜的渗透率 Φ。测试过程中，进气侧为 90%H_2+10%CO_2 混合气体，压力 0.6 MPa，气流速率 200 mL/min。低压侧用 200 mL/minAr 气流吹扫。

H 在 Ar 气流中的含量用气相色谱法测量，以计算 H 的渗透通量 J (mol/(m^2·s))，根据式(3)来最终计算出渗透率 Φ。膜在测试过程中是否发生氢脆或机械破裂，可通过低压侧是否有 CO_2 的存在来确认。

2 实验结果

2.1 铸态合金组织

据之前的工作[29]可知，$V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金铸锭组织呈现出典型的枝晶组织形貌。组织中枝晶相为溶有 Ti、Ni 的 V 基固溶体，微量的枝晶间相为溶有少量 V 的 NiTi 和 $NiTi_2$ 化合物，枝晶间相阻断了枝晶臂之间的连接。$V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金凝固时，由于成分过冷，液-固界面像树枝那样向液体中长大，另外 V 熔点比 Ti 和 Ni 的熔点高，树枝状的 V 基固溶体会先凝固，同时溶质原子向周围液相中排出，液相中富集溶质原子形成 NiTi 和 $NiTi_2$ 化合物在枝晶间部位凝固，形成枝晶网状组织。

2.2 合金热处理态显微组织

$V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金在 800 ℃下热处理 18 h 后，从 V 基固溶体中析出许多白色细小粒子，尺寸大小不一，

从固溶体中心到边缘粒子尺寸不断增大[29]。图 1 所示为 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金在 800 ℃下热处理 18 h 后的 TEM 暗场像。可以看出，析出的粒子平均直径约为 100 nm，据之前的工作可知，此析出粒子为溶有少量 V 的 NiTi 相(B2-CsCl 结构)[29]。

本工作中合金凝固过程中冷却速率高(水冷铜模冷却)，合金元素扩散速率慢，从而形成过饱和钒基固溶体和非平衡的共晶组织(NiTi 和 $NiTi_2$)。合金在 800 ℃热处理时，原子扩散速率增大，导致过饱和固溶体分解析出细小的 NiTi 粒子[29]。

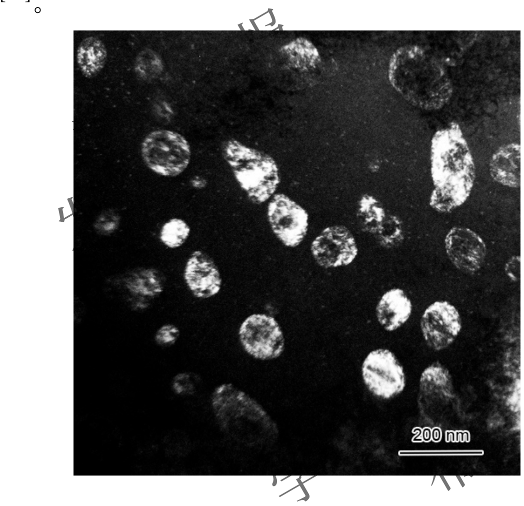


图 1 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金在 800 ℃下热处理 18 h 后的 TEM 暗场像

Fig.1 dark-field TEM image of $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloy heated at 800 ℃ for 18 h

2.3 合金轧制态和退火态的显微组织

图 2a 为热处理后的 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金在 700 ℃轧制压下量达到 70%时显微组织的 SEM 像，水平方向为轧制方向。可以看出，合金的显微组织中，V 基体和 NiTi 相变形量大，沿轧制方向变形伸长，成层状组织。NiTi 相绕过不易变形的 $NiTi_2$ 相变形拉长，几乎包围了 $NiTi_2$ 相，沿轧制方向成细长板条状。$NiTi_2$ 相在轧制过程中没有出现明显的裂纹，且整个轧制组织较为均匀。合金热处理时从 V 基体析出的圆形 NiTi 粒子在轧制中变形，沿轧制方向被拉长，如图 2b 所示。图 2c 为合金 700 ℃轧制压下量达到 70%时位错的 TEM 像。合金经过轧制变形后，显微组织发生很大变化，出现非常明显的位错组织。由于合金在中温(700 ℃)轧制，动态回复程度大，合金中位错逐步形成位错墙，如图 2c 中箭头所示。

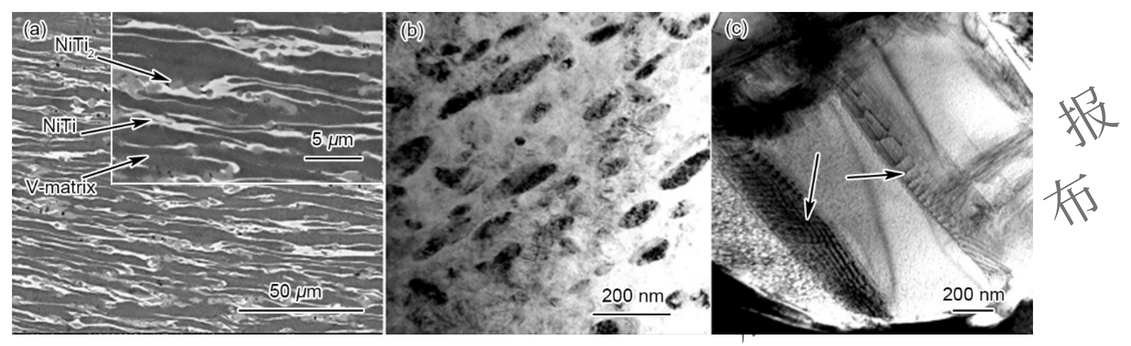


图 2 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金在轧制压下量达到 70%时显微组织

Fig.2 SEM image (a), TEM image (b) and dislocation (c) of precipitated NiTi particles of $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloys with 70% rolling reduction

图 3 所示为变形合金在 950℃退火处理 3 h 后的显微组织。可以看出，变形后 NiTi 和 $NiTi_2$ 相的流线层仍然存在，但板条状的 NiTi 被打断，不再连续，同时 V 基体体积增大，如图 3a 所示。轧制后的合金在经过高温退火处理后，变形组织完全消失，未出现明显位错，组织呈现等轴的亚晶。同时，由于析出的 NiTi 粒子在 900 ℃以上重新溶入 V 基体[29]，因此合金高温退火后的 TEM 像中未观察到 NiTi 粒子，如图 3b 所示。

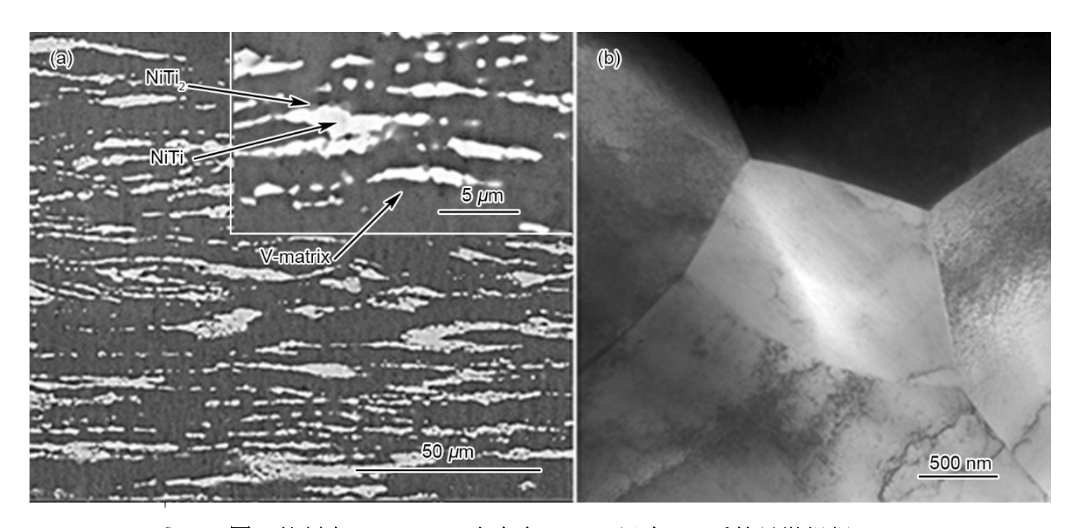


图 3 轧制态 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金在 950 ℃退火 3 h 后的显微组织

Fig. 3 SEM (a) and TEM(b)images of rolled $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloys annealed at 950 ℃ for 3 h

2.4 XRD 谱

图 4 所示为 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金不同加工条件下(铸态、热处理态、轧制态和退火态)的 XRD 谱。可以看出，在铸态、热处理态和退火态的试样中(110)衍射峰的强度是最强的，而在轧制态试样中(200)衍射峰最强。这说明轧制工艺使合金晶粒产生了择优取向，这种择优取向导致的各向异性可能会影响合金的 H 渗透率。合金在 950 ℃退火处理 3 h 后，(1 1 0) 衍射峰强度增加，恢复到铸态的强度。利用 X 射线峰宽化法测定估算的铸态、热处理态、轧制态、退火态合金的位错密度值分别为 $2.217\times10^{9}cm^{-2}$、$0.001\times10^{9}cm^{-2}$、$7.583\times10^{9}cm^{-2}$、$1.721\times10^{9}cm^{-2}$。可以看到，轧制态合金中高密度位错在高温退火后迅速降低。铸态和热处理态合金的位错密度由于与轧制态的位错性质不同不能直接比较，但是可以与退火态合金的位错密度相比较，这是因为退火态合金轧制缺陷和各向异性已被完全消除。

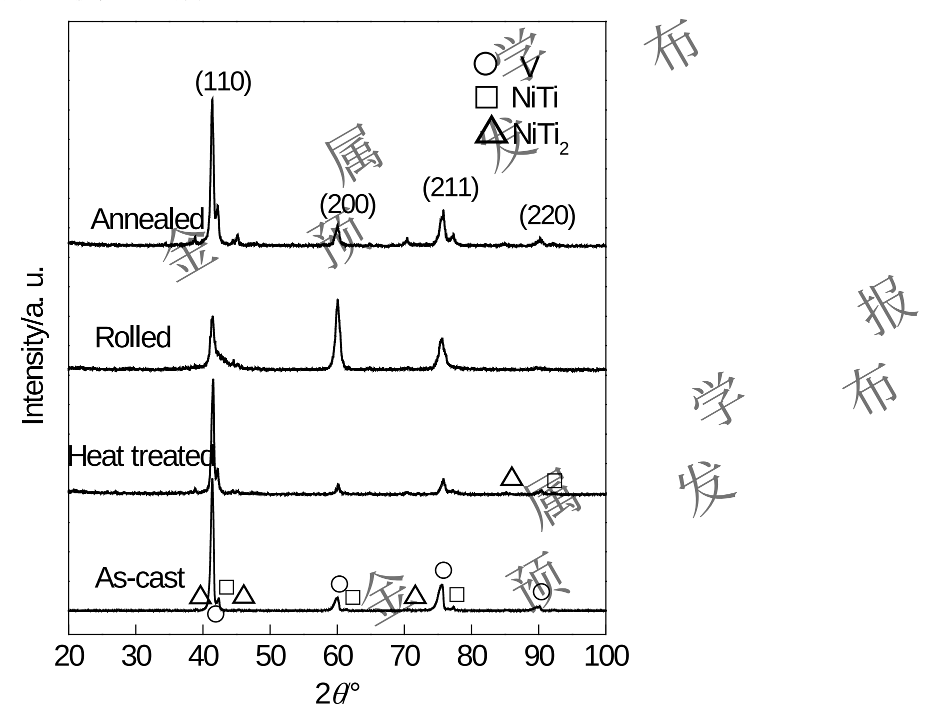


图 4 不同加工条件下 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectra for $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloy under different processing conditions

2.5 H 渗透率

不同加工条件下的 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金试样在 400℃进行 H 渗透率测试后，计算得到的 H 渗透率如图 5 所

示。可以看出，铸态合金在 400℃的 H 渗透率为 $9.54\times10^{-8}mol\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}\cdot Pa^{-0.5}$，是相同条件下纯 Pd[31]和 Pd-Cu 合金[31] H 渗透率的近 6 倍，Pd 和 Pd-Cu 合金的 H 渗透率见表 1。另外，图 5 还表明 800℃的热处理使合金的 H 渗透率相比铸态合金的值略有下降。而合金轧制大变形后 H 渗透率明显降低，相比铸态的 H 渗透率降幅近 15%。类似的实验结果也出现在 $V_{85}Ni_{15}$[11]、$V_{85}Al_{10}Co_5$[31]、$Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$[24]和 $Nb_{40}Ti_{30}Co_{30}$[27]合金轧制变形后。$V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金轧制变形后的高温退火处理，使合金的 H 渗透率恢复至略高于铸态的水平，达到 $9.89\times10^{-8}mol\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}\cdot Pa^{-0.5}$，相对于轧制态合金 H 渗透率提高 22%，是纯 Pd 的 6.2 倍。一般来说，合金轧制后的退火处理消除变形缺陷，会提高合金的 H 渗透率，但 H 渗透率恢复至铸态水平所需时间根据合金种类和变形程度会有所不同[24,27,31]。从这一点可以看出，轧制变形和随后的高温退火处理是多相 V-Ti-Ni 合金氢分离膜成形的有效工艺。$V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金 H 渗透试验中出气侧均未检测到 CO_2 气体，样品表面也均未发现裂纹，表明合金的力学性能和稳定性较好。

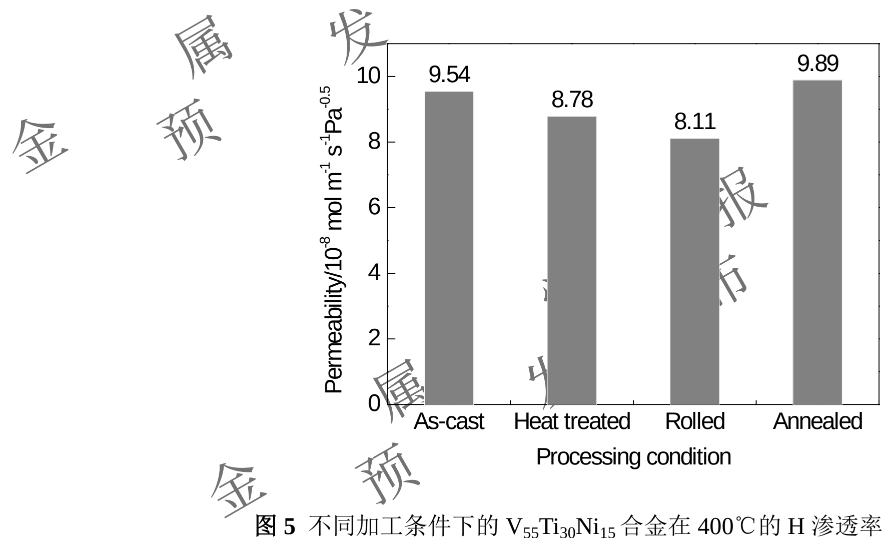


图 5 不同加工条件下的 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金在 400℃的 H 渗透率

Fig. 5 Hydrogen permeability at 400℃ for $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloys subjected to different processing conditions

表 1 几种具有代表性的金属膜在 400 ℃的 H 渗透率

Table1 Hydrogen permeability at 400 ℃for several representative metal membrane

Membranes	Hydrogen permeability (Φ) at 400 ℃ $10^{-8}mol\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}\cdot Pa^{-0.5}$	Hydrogen pressure difference ΔP MPa
Pure Pd[31]	1.6	0.6
Pd-Cu[31]	1.4	0.6
As-cast $V_{85}Ni_{15}$[34]	4.0	0.7
As-cast$V_{41}Ti_{30}Ni_{29}$[20]	1.02	0.2
As-cast $Nb_{56}Ti_{23}Ni_{21}$[23]	3.47	0.45
Rolled-annealed $V_{85}Al_{10}Co_5$[31]	7.5	0.2
Rolled-annealed $Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$[24]	1.7	0.7
Rolled-annealed $Nb_{40}Ti_{30}Co_{30}$[27]	2.43	0.7
Rolled-annealed $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$	9.89	0.6

3 分析讨论

3.1 热处理对合金氢渗透率影响

一般来说，$V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金中的 Ti、Ni 原子从 V 基体中溶出会增加 H 在 V 基体中的溶解度和扩散系数[35]，提高了 H 渗透率。但本工作中合金铸锭热处理后 Ti、Ni 原子以 NiTi 粒子的形式从 V 基体中析出，H 渗透率却下降。多相 V-Ti-Ni 合金中 V 基体是 H 渗透的主体，合金的 H 渗透率与 V 基体的体积分数大小成正比[20]，而 NiTi 的 H 溶解度和扩散系数极低，即 H 在 NiTi 中的渗透率极低[36]。因此，合金热处理时 V

基体中析出 NiTi 粒子，一方面减少了 V 基体的体积分数导致 H 渗透率降低，另一方面 V 基体中的 NiTi 粒子亦降低 H 渗透率，其中 V 基体的体积分数减少是合金 H 渗透率降低的主要因素。当这两方面因素对合金 H 渗透率的影响大于 Ti、Ni 原子析出对合金 H 渗透率的影响程度，合金的 H 渗透率自然会降低。

3.2 轧制变形对合金氢渗透率的影响

合金轧制变形一般会导致显微组织的各向异性和位错的引入。而这两者都在轧制态 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金中观察到(图 2a 和图 2c 所示)，可能是合金轧制变形后 H 渗透率显著降低的原因。

3.2.1 显微组织的各向异性对合金氢渗透率影响

多相 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金轧制变形后形成各向异性的显微组织，V 基体和共晶相层(NiTi 和 $NiTi_2$)间隔形成“层状组织”，如图 2a 所示。合金轧制后显微组织变形伸长方向和 H 渗透方向关系示意图如图 6 所示。Ishikawa 等[24]研究显微组织的各向异性对 Nb-Ti-Ni 合金 H 渗透率的影响，发现当合金 bcc 基体体积分数相同时，层状组织平行于 H 渗透方向时将会获得更高的 H 渗透率。由于 H 在 NiTi 等中的渗透率极低[36]，从图 6 中可以得出，当合金 V 基体体积分数相同时，V 基体和共晶相的变形伸长方向(合金轧制方向)与合金 H 渗透方向平行时将会更高。本工作轧制态合金的轧制方向垂直于 H 渗透方向，因此会降低合金 H 渗透率。然而，由文献[29]可知，铸态和热处理态 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金 V 基体已被共晶相(NiTi 和 $NiTi_2$)包围，组织类似于轧制后合金的“层状组织”，即铸态和热处理态合金 H 渗透方向与轧制态合金的类似。因此合金轧制后显微组织的各向异性对 H 渗透率影响程度较小。因此本工作合金 H 渗透率降低主要考虑轧制变形产生的位错因素。

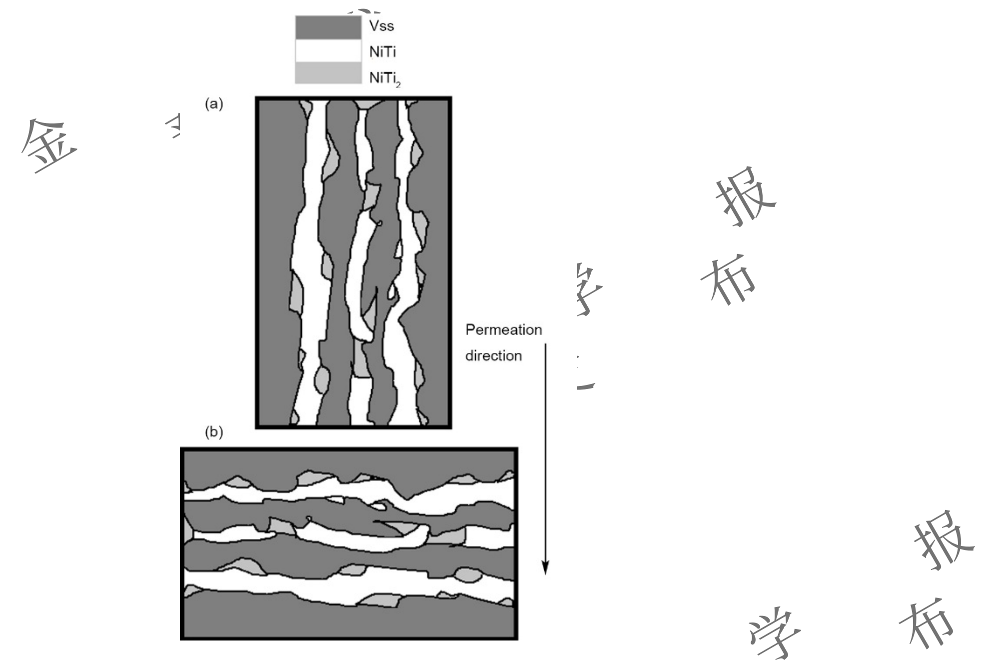


图 6 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金 H 渗透方向与显微组织(NiTi 和 $NiTi_2$)伸长方向的两种关系

Fig.6 Relation between hydrogen permeation and microstructures (NiTi and $NiTi_2$) extending of $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloy

(a) parallel and (b) vertical

3.2.2 变形位错对合金氢渗透率影响

H 在金属中的扩散是利用 H 原子在金属原子间隙位置之间跳跃来实现。金属中的位错一方面可以作为 H 扩散的通道，另一方面又可能是 H 的陷阱。Kurkela 等[37]发现，H 在变形后的 Ni 中扩散系数远大于未变形 Ni 中的，即 H 在位错中的扩散远快于在晶格中，认为位错是 H 扩散的通道。但其对塑性变形后全贝氏体钢的 H 渗透实验结果却显示位错的存在降低了 H 渗透率。Hirth[38]、Kumnick 和 Johnson[39]研究发现，金属中的位错能吸引并捕获扩散中的 H 原子，是 H 的陷阱。本工作中，$V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金经轧制变形后包含有高密度的位错，但高温退火处理极大降低了位错密度($7.583\times10^{9}cm^{-2}$)。而图 5 显示合金轧制变形后 H 渗透率极大降低，随后的高温退火处理使合金的 H 渗透率恢复至略高于铸态的水平。因此可以认为合金中的位

错是 H 陷阱，吸引并捕获扩散中的 H 原子，降低了 H 在合金中的扩散系数，降低 H 渗透率。

3.3 高温退火对合金氢渗透率影响

合金轧制变形后的高温退火处理，一方面能有效降低变形产生的高密度位错，提高合金的 H 渗透率；另一方面也使合金变形组织的各向异性消除，枝晶间相的连接打断，V 基体相已经连接起来(图 3a)，使轧制退火态合金 H 渗透方向不再是轧制态合金的垂直方向(图 6b 所示)，合金 H 渗透率会升高。因此，变形合金高温退火后 H 渗透率甚至高于铸态合金是变形位错密度降低和组织的各向异性消除的共同结果。

一般来说，通过轧制工艺成形多相氢分离合金膜，变形合金会出现“层状”显微组织，H 渗透方向必然垂直于轧制方向，且出现高密度位错，这将会极大降低合金膜的 H 渗透率。随后的高温退火处理在很大程度上可消除这些组织缺陷，提高合金 H 渗透率。因此控制显微组织对于发展高的 H 渗透率合金是非常重要的。轧制变形和随后的高温退火处理是多相 V-Ti-Ni 合金氢分离膜成形的有效工艺。

4 结论

(1) 多相 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ 合金热处理后 NiTi 粒子从 V 基体析出，减少了作为 H 渗透主体的 V 基体体积分数，且 NiTi 粒子 H 渗透率低，导致热处理态合金 H 渗透率相比于铸态有所降低。

(2) 位错是 H 陷阱，能吸引并捕获扩散中的 H 原子，从而降低了 H 在合金中的扩散系数，使 H 渗透率下降。合金经轧制变形后出现高密度的位错，极大地降低 H 渗透率。

(3) 高温退火工艺能降低合金轧制变形后的位错密度和消除显微组织各向异性，提高了 H 渗透率。轧制变形和随后的高温退火处理是多相 V-Ti-Ni 合金氢分离膜成形的有效工艺。

参考文献

[1] Lubitz W, Tumas W. Hydrogen: An overview[J]. Chem. Rev., 2007, 107(10):3900

[2] Adhikari S, Fernando S.Hydrogen membrane separation techniques [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45(3): 875

[3] Ward T L, Dao T. Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes [J]. J.Membr. Sci., 1999, 153(2): 211

[4] Taxak M, Kumar S, Sheelvantra S, et al. Effect of iron on the solubility of hydrogen in tantalum [J]. J. Mater. Sci., 2014, 49(24):8471

[5] Xiong L Y, Liu, Wang L B,et al.Microstructures and hydrogen permeation characteristics of Nb-Ti-Ni alloys [J]. Acta Metall. Sin., 2008; 44: 781
(熊良银，刘实，王隆保等.Nb-Ti-Ni 合金的显微组织与氢渗透性能[J]. 金属学报, 2008, 44: 781)

[6] Oh J Y, Ko W S, Suh J Y, et al. Enhanced high temperature hydrogen permeation characteristics of V–Ni alloy membranes containing a trace amount of yttrium[J]. Scripta Mater., 2016, 116:122

[7] Buxbaum R E, KinneY A B. Hydrogen transport through tubular membranes of palladium-coated tantalum and niobium[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35(2): 530

[8] Alimov V N, Busnyuk A O, Notkin M E, et al. Hydrogen transport through V-Pd alloy membranes: Hydrogen solution, permeation and diffusion[J]. J.Membr. Sci., 2015, 481:54

[9] Suzuki A, Yukawa H, Ijiri S, et al. Alloying effects on hydrogen solubility and hydrogen permeability for V-based alloy membranes[J]. Mater. Trans., 2015, 56(10): 1688

[10] Suzuki A, Yukawa H, Nambu T, et al. Analysis of pressure-composition-isotherms for design of non-Pd-based alloy membranes with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement[J]. J. Membr. Sci., 2016, 503:110

[11] Nishimura C, Komaki M, Hwang S, et al. V-Ni alloy membranes for hydrogen purification[J]. J. AlloysCompd., 2002, 330(01):902

[12] Yang J Y, Nishimura C, Komaki M. Effect of H_2S on hydrogen permeation of $Pd_{60}Cu_{40}$/V-15Ni composite membrane[J]. J. Alloys Compd., 2007, 446(11):575

[13] Zhang Y, Ozaki T, Komaki M, et al. Hydrogen permeation of Pd-Ag alloy coated V-15Ni composite membrane: Effects of overlayer composition[J]. J. Membr. Sci., 2003, 224(1):81

[14] Nishimura C, Ozaki T, Komaki M, et al. Hydrogen permeation and transmission electron microscope observations of V-Al

alloys[J]. J. Alloys Compd., 2003, 356(356):295

[15] Paglieri S N, Wermer J R, Buxbaum R E, et al. Development of membranes for hydrogen separation: Pd coated V-10Pd[J]. Energy Mater., 2008, 3(3):169

[16] Zhang Y, Ozaki T, Komaki M, et al. Hydrogen permeation characteristics of vanadium-aluminium alloys[J]. Scripta Mater., 2002, 47(9):601

[17] Roark S E, Mackay R, Mundschau M V. Dense, layered membranes for hydrogen separation[P], U S Pat,7001446, 2006

[18] Kim K H, Shim J H, Lee B J. Effect of alloying elements (Al, Co, Fe, Ni) on the solubility of hydrogen in vanadium: A thermodynamic calculation[J]. Int.J. Hydrogen Energy, 2012, 37(9): 7836

[19] Adams T M, Mickalonis J. Hydrogen permeability of multiphase V-Ti-Ni metallic membranes[J]. Mater. Lett., 2007, 61(3):817

[20] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T, et al. Hydrogen permeation characteristics of (V, Ta)-Ti-Ni alloys[J]. J. AlloysCompd., 2005, 404(12):273

[21] Jeon S I, Magnone E, Park J H, et al. The effect of temperature and pressure on the hydrogen permeation through Pd-coated$Ti_{26}Ni_{21}V_{53}$alloy membrane under different atmospheres[J]. Mater. Lett., 2011, 65(15-16):2495

[22] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T, et al. Hydrogen permeation characteristics of multi-phase Ni-Ti-Nb alloys[J]. J. AlloysCompd., 2004, 368(1-2):215

[23]Magnone E, Jeon S I, Park J H, et al. Relationship between microstructure and hydrogen permeation properties in the multiphase $Ni_{21}Ti_{23}Nb_{56}$alloy membranes[J]. J. Membr. Sci., 2011, 384(1-2):136

[24]Ishikawa K, Tokui S, Aoki K. Microstructure and hydrogen permeation of cold rolled and annealed $Nb_{40}Ti_{30}Ni_{30}$alloy[J]. Intermetallics, 2009, 17(3):109

[25]Luo W, Ishikawa K, Aoki K. Hydrogen permeable Ta-Ti-Ni duplex phase alloys with high resistance to hydrogen embrittlement[J]. J. AlloysCompd., 2008, 460(1-2):353

[26] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T, et al. Microstructure and hydrogen permeability in Nb-Ti-Co multiphase alloys[J]. J. AlloysCompd., 2006, 425(1-2):284

[27] Li X, Liu D, Liang X, et al. Hydrogen transport behavior of as-cast, cold rolled and annealed Nb40Ti30Co30 alloy membranes[J]. J.Membr. Sci., 2016, 514:294

[28] Ishikawa K, Takano T, Matsuda T, et al. High hydrogen permeability in the Nb-Zr-Ni eutectic alloy containing the primary body-centered-cubic (Nb, Zr) phase[J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 87(8): 081906

[29] Jiang P, Yu Y. Effect of heat treatment process on microstructure and hardness of $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$ alloy for hydrogen permeation[J]. Acta Metall. Sin., 2013, 49(9): 1105

(江鹏，于彦东．热处理工艺对透氢 $V_{55}Ti_{30}Ni_{15}$合金的显微组织和硬度的影响[J]．金属学报, 2013, 49(9): 1105)

[30] Dolan MD. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation[J]. J.Membr. Sci., 2010, 362(1-2):12

[31] Fleury E, Suh J Y, Kim D I, et al. Hydrogen permeation characteristics of rolled $V_{85}Al_{10}Co_{5,}$ alloys[J]. Curr. Appl. Phys., 2012, 12(4):1131

[32] WilliamsonGK, Smallman RE. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum[J]. Philos. Mag., 1956, 1(1):34

[33] Revay L. X-ray line broadening in electrodeposited gold coatings[J]. Electrodepo. Surf. Treat., 1975, 3(2):139

[34] Dolan M D, Mclennan K G, Way J D. Diffusion of atomic hydrogen through V–Ni alloy membranes under nondilute conditions[J]. J. Phys. Chem. C, 2012, 116(1):1512

[35] Nishimura C, Komaki M, Amano M. Hydrogen permeation characteristics of vanadium-nickel alloys[J]. Mater. Trans., 1991, 32(5):501

[36] ConnorH. Palladium alloy diffusion cells[J].Platinum Metals. Rev., 1962, 6(4): 130

[37] Kurkela M, Latanision R M. The effect of plastic deformation on the transport of hydrogen in nickel[J]. Scripta Metall., 1979, 13(10): 927

[38] Hirth J P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel[J]. Metall. Mater. Trans., 1980, 11A: 861

[39] Kumnick A J, Johnson H H. Deep trapping states for hydrogen in deformed iron[J]. Acta Metall., 1980, 28: 3